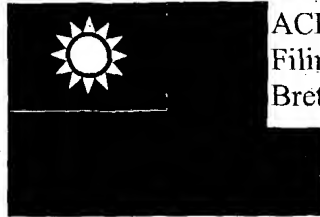


Lizamma MATHEW, et al. Q76185
ACRYLONITRILE BLOCK...
Filing Date: June 23, 2003
Brett S. Sylvester 202-663-7360



中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛。

其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 12 月 31 日

Application Date

申請案號：091138103

Application No.

申請人：財團法人工業技術研究院

Applicant(s)

局長

Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 4 月 23 日

Issue Date

發文字號：

09220404360

Serial No.

申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	丙烯腈嵌段共聚物及其製法
	英文	Polyacrylonitrile block copolymer and method for producing the same
二、 發明人 (共6人)	姓名 (中文)	1. 李賽瑪 2. 時國誠 3. 施希弦
	姓名 (英文)	1. Lizamma Mathew 2. Kuo-Chen Shih 3. Hsi-Hsin SHIH
	國籍 (中英文)	1. 印度 IN 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	1. 新竹市光明新村67號2樓 2. 新竹市光復路2段321號 3. 新竹市光復路2段321號
	住居所 (英文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	1. 財團法人工業技術研究院
	名稱或 姓名 (英文)	1. INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE
	國籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中文)	1. 新竹縣竹東鎮中興路四段一九五號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1.
	代表人 (中文)	1. 翁政義
代表人 (英文)	1. Weng, Cheng-I	



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

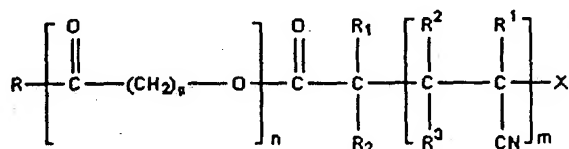
發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共6人)	姓名 (中文)	4. 陳重裕 5. 何榮銘 6. 林助傑
	姓名 (英文)	4. Joung-Yei CHEN 5. Rong-Ming HO 6. Chu-Chieh LIN
	國籍 (中英文)	4. 中華民國 TW 5. 中華民國 TW 6. 中華民國 TW
	住居所 (中文)	4. 新竹市光復路2段321號 5. 新竹市光復路2段321號 6. 新竹市光復路2段321號
	住居所 (英文)	4. 5. 6.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
	代表人 (英文)	



四、中文發明摘要 (發明名稱：丙烯腈嵌段共聚物及其製法)

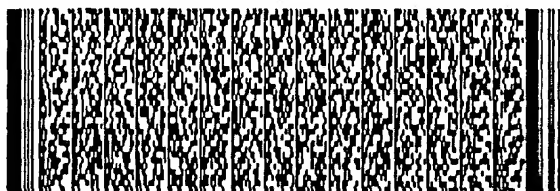
本發明先將聚酯末端基鹵化，以形成末端基含鹵素之聚酯。接著，以含鹵素末端基之聚酯作為巨起始劑，進行丙烯腈或其衍生物的活性自由基聚合反應，以製得窄分子量分佈的丙烯腈嵌段共聚物。



(II)

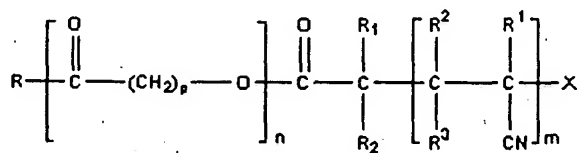
陸、英文發明摘要 (發明名稱：Polyacrylonitrile block copolymer and method for producing the same)

After polyester is produced by ionic polymerization, the terminal group of the polyester is halogenated to form a macroinitiator. The macroinitiator reacts with acrylonitrile or its derivatives by controlled radical polymerization to produce polyacrylonitrile block copolymer with narrow molecular weight distribution.



四、中文發明摘要 (發明名稱：丙烯腈嵌段共聚物及其製法)

陸、英文發明摘要 (發明名稱：Polyacrylonitrile block copolymer and method for producing the same)



(II)



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先權

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



五、發明說明 (1)

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種丙烯腈嵌段共聚物 (Polyacrylonitrile block copolymer) 及其製法，特別有關於一種具有窄分子量分佈的丙烯腈嵌段共聚物及其製法。

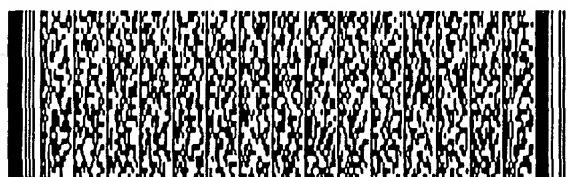
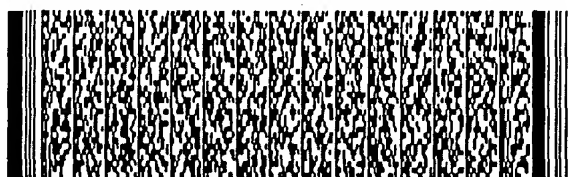
【先前技術】

嵌段共聚物 (block-copolymer) 的主要特點是結合具不同物理性質如極性、玻璃轉化溫度、溶解度、折射率等的聚合物成一單一共聚物，以顯現其有別於個別聚合物的特殊物理性質。

嵌段共聚物 (block-copolymer) 的另一特點是在兩物質的介面調整其物理或化學性質。例如作為相容劑 (compatibilizer) 以促進不相容高分子的均勻混摻，作為分散劑以均勻分散不相容的有機或無機物於各類介質中，或作為黏著劑以增進介質之間的黏著性等。

為了達成上述目的，嵌段共聚物必須具備針對個別物質具有特殊親合力的嵌段，而且個別嵌段的長度必須可隨意控制，以達成特殊的需求。另外如果嵌段共聚物每條鏈的長度愈相近，也就是分子量分佈愈窄，其所欲達成的效果將愈顯著。窄分子量分佈的嵌段共聚物的另一特點是會進行自身排列以形成各類奈米結構，以應用於光電材料與生醫材料諸如藥物輸送系統等。

由於嵌段共聚物的上述優點，產業界正積極研發各類



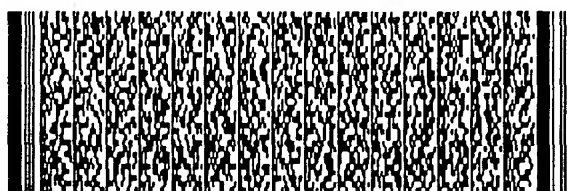
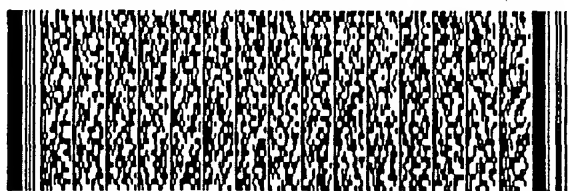
五、發明說明 (2)

型的新穎嵌段共聚物，以應用於更多高功能新穎產品的開發。

聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN) 是一非常重要的商業化聚合材料，具有許多獨特的物理性質，例如低透氣性、高硬度、耐化性以及高極性材料的相容性。如能將 PAN 與其它具有不同物理性質的聚合物如聚脂 (polyester) 結合，必能展現特別的應用功能。例如作為相容劑，以促進不相容高分子諸如 PAN 與聚酯兩者間的均勻混摻；作為分散劑，以均勻分散不相容的無機物如 TiO_2 於各類介質如聚脂中；或作為黏著劑，以增進介質之間的黏著性等。窄分子量分佈的此類嵌段共聚物更會進行自身排列以形成各類奈米結構，以應用於光電材料與生醫材料諸如藥物輸送系統等。

通常，丙烯腈 (acrylonitrile) 嵌段共聚物的製備方法包括分段加入單體的自由基聚合法、鏈轉移劑 (chain transfer agent) 存在下的自由基聚合法、陰離子聚合法 (ionic polymerization) 等。

對分段加入單體的自由基聚合法而言，如日本專利第 07018517 號中揭示一種丙烯腈 (acrylonitrile) 和丙烯酸基 (acrylate) 的嵌段共聚物，日本專利第 07207108 號中揭示一種丙烯腈 (acrylonitrile) 和苯乙烯 (styrene) 的嵌段共聚物，利用此法所得高分子分子量分佈非常寬，分子量無法有效控制，且其單聚物等不純物含量過高，純化不易。

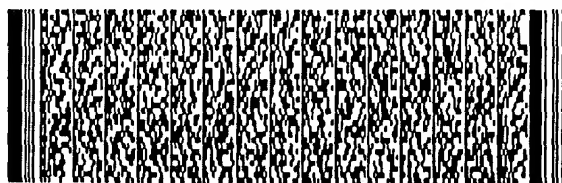
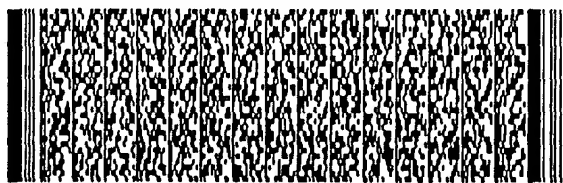


五、發明說明 (3)

對鏈轉移劑存在下的自由基聚合法而言，如美國專利第3262995號中揭示一種丙烯腈 (acrylonitrile) 和苯乙烯 (styrene) 的嵌段共聚物，日本專利第59189112號中揭示一種丙烯腈和乙烯基酯 (vinyl ester) 的嵌段共聚物，利用此法所得高分子分子量分佈亦非常寬。

對陰離子聚合法而言，如DD 232056中揭示一種丙烯腈 (acrylonitrile) 和丙烯酸基 (acrylate) 的嵌段共聚物，DD 154491中揭示一種丙烯腈 (acrylonitrile) 和苯乙烯 (styrene) 的嵌段共聚物，利用此法所需的反應條件非常嚴苛，一般均需在低溫且絕水絕氧的條件下進行，並且由於丙烯腈 (acrylonitrile) 上氰基 (cyano group) 的存在，許多副反應無法有效抑制，以致其結構，分子量與分子量分佈無法非常有效地控制。文獻中並無實例揭示本發明所揭示的丙烯腈 (acrylonitrile) 和聚脂的嵌段共聚物的合成，更無論有效控制其分子量與取得窄分子量分佈的可能性。

近幾年來，有一種活性自由基聚合法 (controlled radical polymerization) - 原子轉移自由基聚合 (atom transfer radical polymerization, ATRP) 出現，其透過起始劑與特定金屬觸媒，可有效控制大部分自由基聚合單體的聚合反應，使其分子量與分子量分佈能有效地控制。但是對於丙烯腈 (acrylonitrile) 的聚合反應而言，該系統仍存在諸多缺陷，並無法有效任意控制分子量，且其末端基 (terminal group) 失活率也非常高。當



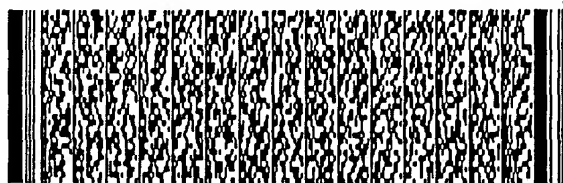
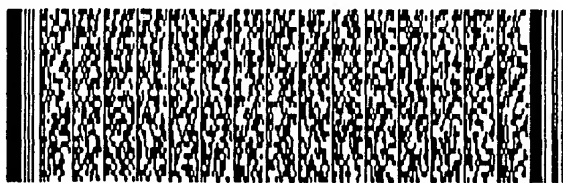
五、發明說明 (4)

其末端基失去活性，則無法進一步進行共聚反應生成窄分子量分佈的嵌段共聚物。

就原子轉移自由基聚合的系統而言，目前只有少數含腈基 (nitrile group) 或苯磺氯 (sulfonyl chloride) 的起始劑如2-溴氯乙烷 (2-bromopropionitrile)、2-氯氯乙烷 (2-chloropropionitrile) (見Matyjaszewski 等人揭露於Macromolecules, 1997, 30, 6398頁) 或4-甲氧基苯基苯磺氯 (4-methoxy benzene sulfonyl chloride) (見USP5886118) 等能有效將丙烯腈聚合物的分子量分佈控制於較窄小的程度 (<1.5)，但是並無法有效控制分子量。另外，Matyjaszewski (Polymer preprint, 37, 272, 1996) 等人曾使用Br-[PEHA]-Br和Br-[PBA]-Br作為巨起始 (macromolecular initiator) 以聚合丙烯，但是其所獲得聚合物分子量分佈相當寬 ($PDI > 3.6$)，不具活性聚合的特性。除此之外，文獻中並無使用巨起始劑以聚合丙烯腈單體，並使其分子量分佈控制於較窄小的程度的例子。

【發明內容】

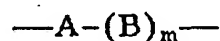
有鑑於此，本發明的目的在於提供一種使用末端基含鹵素之聚酯 (polyester) 作為巨起始劑 (macroinitiator)，進行丙烯腈 (acrylonitrile, AN) 的原子轉移自由基聚合反應 (ATRP)，以製得窄分子量分佈的嵌段共聚物。



五、發明說明 (5)

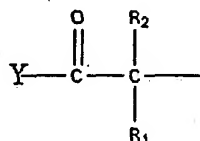
本發明的另一目的在於提供一種以陰離子聚合法合成聚酯（例如聚己酯，PCL），使聚酯末端官能基接續改質成為末端具鹵素原子的巨分子（macromolecular），然後再以活性自由基聚合法接上聚丙烯腈或其衍生物。

本發明提供之嵌段共聚物具有以下之化學式：



其中，

A 具有下列結構式：



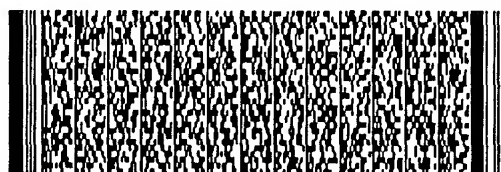
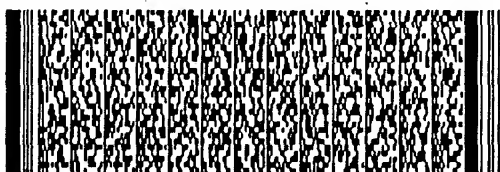
其中Y含脫去末端OH基的聚酯嵌段； R_1 與 R_2 為氫基、烷基、芳香基、烷芳基、芳烷基、胺烷基（aminoalkyl）、烷胺基（alkylamino）、烷氧基、烷氧基芳基等；

B為丙烯腈單體（acrylonitrile monomer）或其甲基衍生物單體；其烷基衍生物單體例如是甲基丙烯腈（methacrylonitrile）；

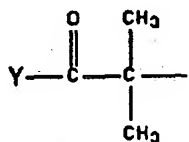
m為20~10000之整數。

具體而言，上述之聚酯嵌段A可為聚己內酯（polycaprolactone）、聚戊內酯（polyvalerolactone）、聚丁內酯（polybutyrolactone）、聚乳酸（polylactide）或其共聚物等。

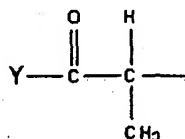
具體而言，上述之A可為



五、發明說明 (6)



或



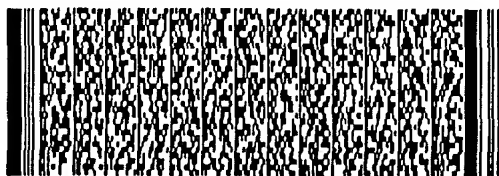
上述之嵌段共聚物中，聚酯嵌段（即A）的數量平均分子量（number average molecular weight） M_n 大約為 $5 \times 10^2 \sim 3 \times 10^5$ 左右，較佳的是 $10^3 \sim 10^5$ ；分子量分佈

（ M_w/M_n ；PDI）大約為1.05~2左右，較佳的是1.1~1.5。

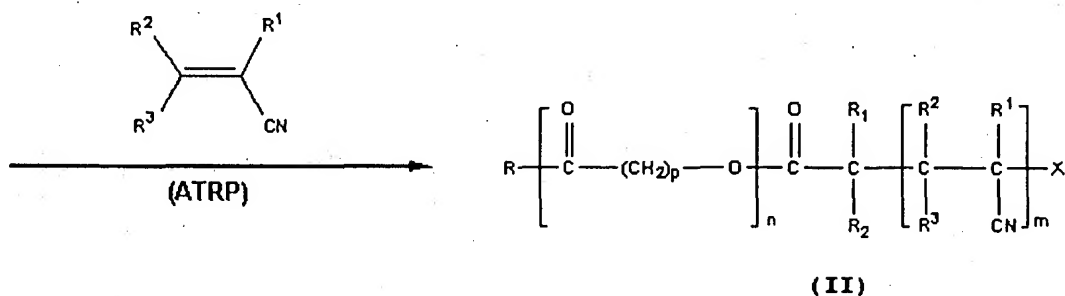
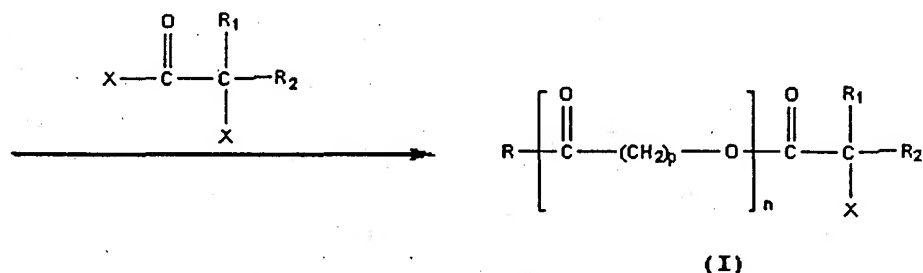
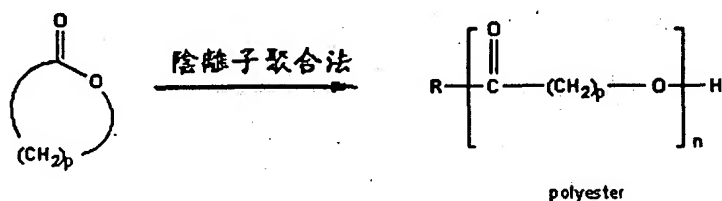
上述之嵌段共聚物中，聚丙烯腈嵌段（即 $(B)_n$ ）的數量平均分子量 M_n 大約為 $10^3 \sim 3 \times 10^5$ 左右，較佳的是 $10^3 \sim 10^5$ 左右。

上述之嵌段共聚物的分子量分佈（ M_w/M_n ；PDI）大約介於1.05和2之間，較佳的是1.1~1.5。

上述之丙烯腈嵌段共聚物的製備方法如下所述。



五、發明說明 (7)



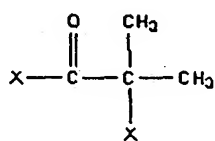
其中X為鹵素，較佳的是氯(Cl)或溴(Br)，X可相同或不同；R¹、R²、R³可相同或不同，可為H或CH₃。

本發明先以陰離子聚合法合成出聚酯(polyester)後，再將聚酯末端OH基置換為含鹵基的官能基，以形成末端基含鹵素之聚酯(polyester)(I)。上述置換反應可為任一適當的有機反應，例如將聚酯和鹼類如三乙胺或吡啶(pyridine)於有機溶劑中和鹵化物如2-溴-異丁醯溴(2-Bromoisobutyryl bromide)、2-氯-異丁醯氯

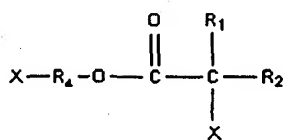


五、發明說明 (8)

(2-chloroisobutyryl chloride)、或具有如下式之化學式 (IV) 的鹵化物，或如具有化學式 (V) 的鹵化物等反應，即可獲得末端基含鹵素之聚酯，



(IV)



(V)

其中，X為鹵素，R₄為烷基、芳香基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、烷氧基芳基。

接著，以含鹵素末端基之聚酯(I)作為巨起始劑，進行丙烯腈或其衍生物的活性自由基聚合法（例如原子轉移自由基聚合(ATRP)）聚合反應，以製得窄分子量分佈的丙烯腈嵌段共聚物(II)。該反應所添加的金屬化合物MX_p，其中M可為Fe、Co、Ni、Cu、Rh、Ir、Pd、Pt、Ru或Re等過渡金屬。X可為鹵素或假鹵素(pseudohalogen)，例如—NCS、—NCO、—SCN、—CN、—N₃、—SO₄、羧酸鹽(carboxylate group)或—NO₂等。p為過渡金屬之價數。其中過渡金屬化合物MX_p與配位子之莫爾比為1至

五、發明說明 (9)

4. 適用於該反應的有機化合物配位基例如是聯吡啶及其衍生物、三苯基磷 (triphenylphosphine) 及其衍生物、2-吡啶二苯基磷 (2-pyridyl diphenylphosphine) 及其衍生物及其它多氮原子有機化合物如PMDETA

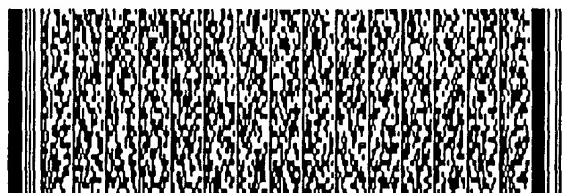
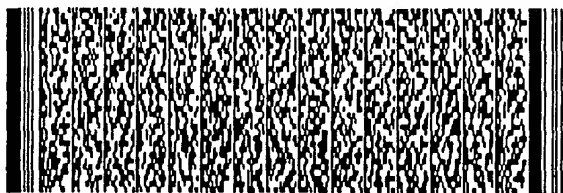
(pentamethyldiethylenetriamine) 等。有機化合物配位基與過渡金屬化合物 MX_n 的莫爾比為1至4。該反應所適用的溶劑可為任意可溶解高分子的有機溶劑，包括碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯 (propylene carbonate)、碳酸丁烯酯 (butylene carbonate)、二甲基甲醯胺 (dimethyl formamide; DMF)，六氟異丙醇 (hexafluoro isopropanol) 等。

使用本發明的聚合方法，可輕易控制聚酯-丙烯腈嵌段共聚物的分子量、聚酯嵌段的分子量、以及丙烯腈嵌段的分子量，並且使其分子量分佈維持在相當窄的範圍，以應用於特殊接著劑、塗料、界面活性劑、相容劑

(compatibilizer)、分散劑 (dispersant)、壓克力纖維 (acrylic fiber)、過濾分離膜、聚電解質 (polyelectrolyte) 等產品的開發。

本發明之丙烯腈嵌段共聚物，因為具有窄分子量分佈的特性，且可具一高玻璃轉換溫度 (T_g) 與低玻璃轉換溫度，因此可應用於特殊接著劑與塗料的開發，譬如熱熔膠 (hot melt adhesive)、感壓性接著劑 (pressure sensitive adhesive)。

本發明之聚酯-丙烯腈嵌段共聚物，聚丙烯腈嵌段的



五、發明說明 (10)

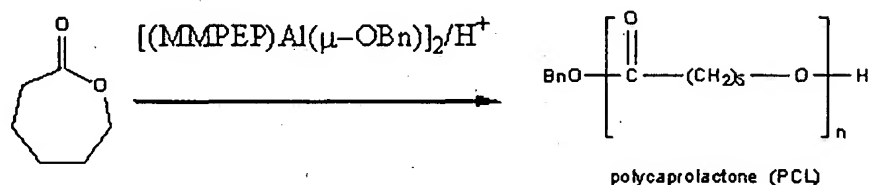
極性強，聚酯嵌段為疏水性，因此可做為界面活性劑 (surfactant)、相容劑 (compatibilizer)、分散劑 (dispersant) 等。例如作為相容劑，以促進不相容高分子如聚酯與其它極性高分子如聚丙烯腈聚合物及共聚物的均勻混摻；或作為分散劑，以均勻分散不相容的有機或無機物於各類介質中，以改善其物理或化學性質。

另外，窄分子量分佈的此類嵌段共聚物更可進行自身排列 (self-assemble) 成為特定奈米相分離結構，以應用於光電材料如奈米孔洞陣列模板，光隙晶體與生醫材料諸如藥物輸送系統等。

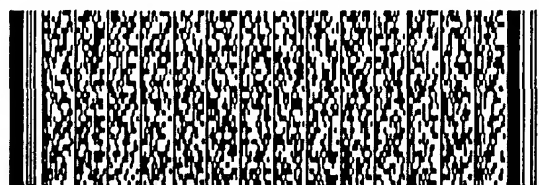
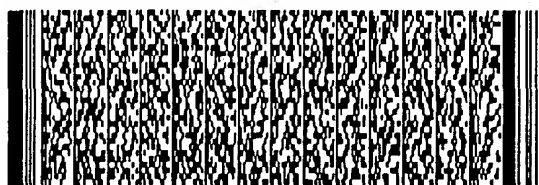
【實施方式】

實施例1

Poly(ϵ -caprolactone) (簡稱PCL) 的合成：



取2.1 mL的 ϵ -己內酯 (ϵ -caprolactone) (20 mmol) 加入含0.161克的 $[(\text{MMPEP})\text{Al}(\mu\text{-OBn})]_2$ (0.10 mmol) 之30 mL的甲苯溶液中。將反應混合物置於油鍋中 (53 °C) 劇烈攪拌1小時後，加入過量醋酸溶液 (0.35 N)，以終止反應。以正庚烷 (n-heptane) 沉澱出高分



五、發明說明 (11)

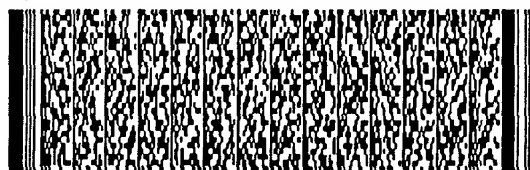
子，並以己烷 (hexane) 洗此沉澱物後，真空乾燥得白色固體。產率81%。產物PCL的數量平均分子量 M_n (1H NMR) 為10600， $PDI = 1.08$ 。

實施例2

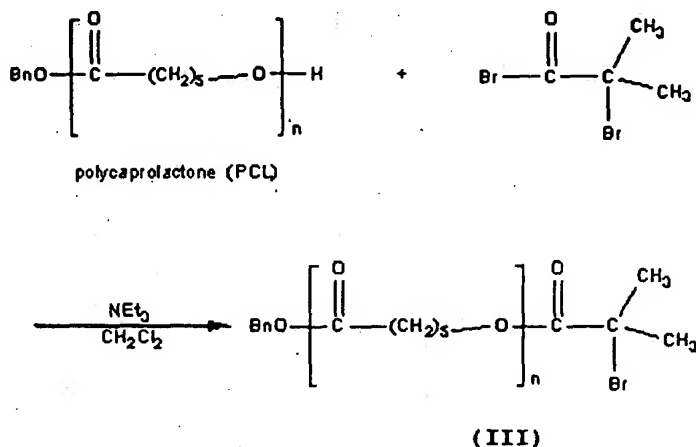
聚己內酯 (PCL) 末端基的溴化反應

在0℃下，1小時內將0.05毫升的2-溴-異丁醯溴 (2-Bromoisobutyryl bromide) (0.4毫莫耳) 逐滴加入含1克的PCL (0.08 mmol，數目平均分子量 (M_n) =10600； $PDI=1.08$) 和0.06毫升的三乙胺 (triethylamine, NEt_3) (0.044 mmol) 的5毫升的乾燥二氯甲烷 (dichloromethane, CH_2Cl_2) 溶液中。將反應混合物在室溫下攪拌過夜。利用庚烷 (heptane, C_7H_{16}) 將溴化的聚合物沈澱析出，並以甲醇和庚烷清洗，經真空乾燥，得到溴化的具有化學式(III)的產物，即溴化聚己內酯 (brominated-caprolactone)。經 1H NMR測試，顯示產物為100%溴化。

下列反應式係顯示聚己內酯的溴化反應之情形：



五、發明說明 (12)

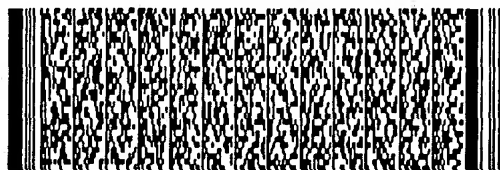


實施例3

聚己內酯 (caprolactone) 和 聚丙烯腈 (acrylonitrile) 的嵌段共聚物的合成

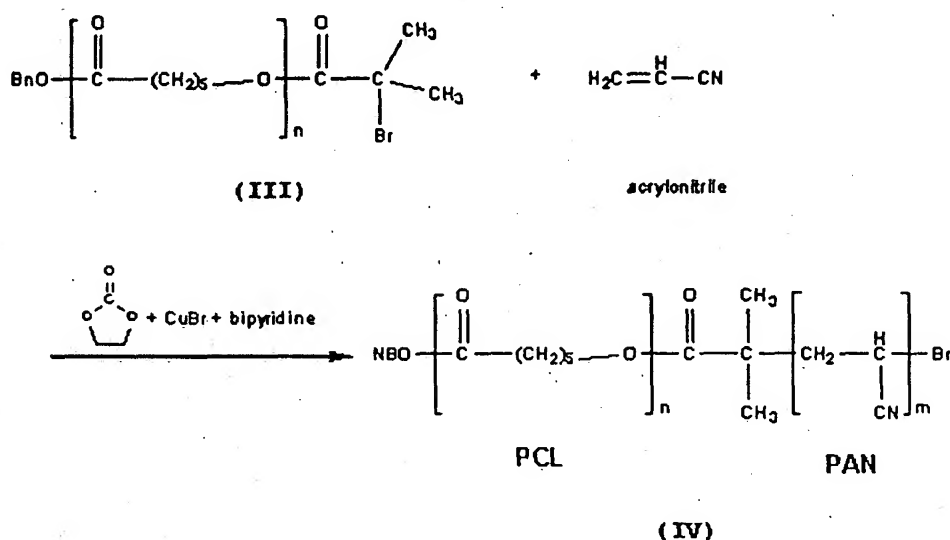
將8克的碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate)、4毫克的溴化亞銅 (Cu(I)Br) (0.11mmol)、9毫克的聯吡啶 (bipyridine) (0.22 mmol)、1克的溴化聚己內酯巨起始劑 (Mn=10600, PDI=1.1) 和5.22毫升的丙烯腈加至燒瓶中。經四次冷凍-泵吸-解凍循環 (freeze-pump-thaw cycles), 在100℃下劇烈攪拌2.5小時後, 將系統急速冷卻至室溫。加入10毫升DMF後, 以水沉澱出高分子, 並以THF清洗後, 真空乾燥。經GPC測試得知, 聚合物分子量分佈 (PDI) 為1.3, 產率4克。PCL嵌段的平均分子量為10600, PAN嵌段的平均分子量為31000 (¹HNMR)。

下列反應式係顯示聚己內酯和聚丙烯腈的嵌段共聚合



五、發明說明 (13)

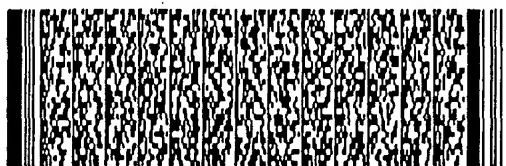
反應之情形：



實施例4

聚己內酯 (caprolactone) 和聚丙烯腈 (acrylonitrile) 的嵌段共聚物的合成

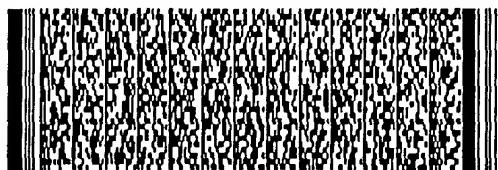
將8克的碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate)、15.6毫克的溴化亞銅 (Cu(I)Br) (0.11mmol)、34毫克的聯吡啶 (bipyridine) (0.22 mmol)、2克的溴化聚己內酯巨起始劑 (Mn=5500, 0.36 mmol, PDI=1.1) 和4毫升的丙烯腈 (61.2 mmol) 加至燒瓶中。經四次冷凍-泵吸-解凍循環 (freeze-pump-thaw cycles), 在100℃下劇烈攪拌5小時後, 將系統急速冷卻至室溫。加入10毫升DMF後, 以水沉澱出高分子, 並以THF清洗後, 真空乾燥。經GPC測試得知, 聚合物分子量分佈 (PDI) 為1.09, 產率3.5克。PCL嵌段的平均分子量為5500, 聚合度DP=48, PAN嵌段的



五、發明說明 (14)

平均分子量為6576 ($^1\text{H NMR}$)，聚合度 $\text{DP}=123$ 。 $T_g=-66^\circ\text{C}$ ， 107°C (DSC)。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

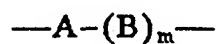


圖式簡單說明



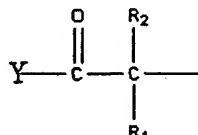
六、申請專利範圍

1. 一種聚丙烯腈嵌段共聚物，包括：



其中，

A 具有下列結構式：



其中Y含脫去末端OH基的聚酯嵌段； R_1 與 R_2 為烷基、芳香基、烷芳基、芳烷基、胺烷基(aminoalkyl)、烷胺基(alkylamino)、烷氧基、烷氧基芳基等；

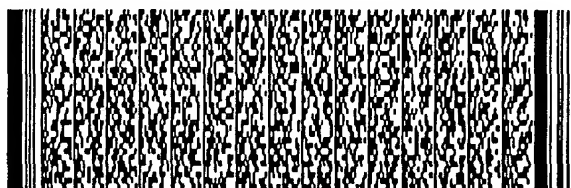
B為丙烯腈單體(acrylonitrile monomer)或其甲基衍生物單體；

m為20-10000之整數。

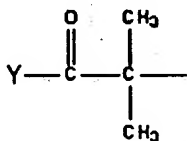
2. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中該聚酯嵌段Y為聚己內酯、聚戊內酯、聚丁內酯、聚乳酸(polylactide)或其共聚物嵌段。

3. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中B為甲基丙烯腈單體(methacrylonitrile monomer)。

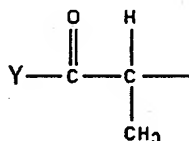
4. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中A基為



六、申請專利範圍



或



5. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中A的數量平均分子量 M_n 介於 10^3 和 10^5 之間， $(B)_m$ 的數量平均分子量 M_n 介於 10^3 和 3×10^5 之間。

6. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中A的分子量分佈(PDI)介於1.05和2.0之間。

7. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中A的分子量分佈(PDI)介於1.05和1.5之間。

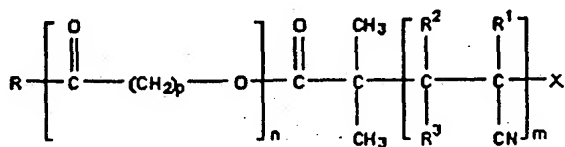
8. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中該聚丙烯腈嵌段共聚物的分子量分佈(PDI)介於1.1和2.0之間。

9. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，其中該聚丙烯腈嵌段共聚物的分子量分佈(PDI)介於1.1和1.5之間。

10. 如申請專利範圍第1項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物，具有如下式之化學式：



六、申請專利範圍



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 可相同或不同，為 H 或 CH_3 。

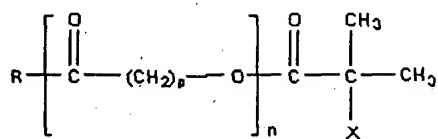
11. 一種由申請專利範圍第1項之聚丙烯腈嵌段共聚物所製成之接著劑、界面活性劑、共溶劑、或分散劑。

12. 一種聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，該聚丙烯腈嵌段共聚物的分子式為 $-A-(B)_m$ ，其中，A 為聚酯嵌段 (polyester block)，B 為丙烯腈 (acrylonitrile monomer) 或其烷基衍生物，該方法包括：

將聚酯末端基鹵化，以作為一巨起始劑；以及

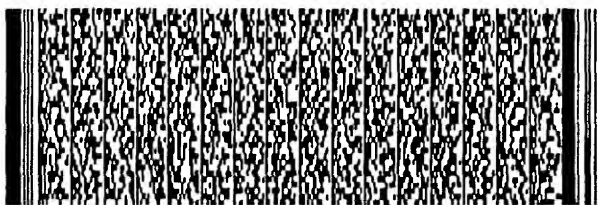
以活性自由基聚合法將該巨起始劑接上丙烯腈單體或丙烯腈衍生物的單體。

13. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中該巨起始劑為。



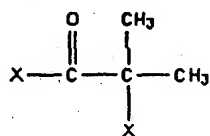
(I)

14. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中該巨起始劑的製備方法係為將聚酯和鹼類或有機化合物混合於溶劑後，再與具有如下式化學式之鹵



六、申請專利範圍

化合物反應，

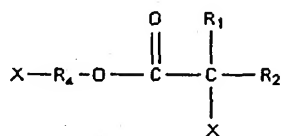


其中，X為鹵素。

15. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中用於製備該巨起始劑的該有機化合物為三乙胺或吡啶 (pyridine)。

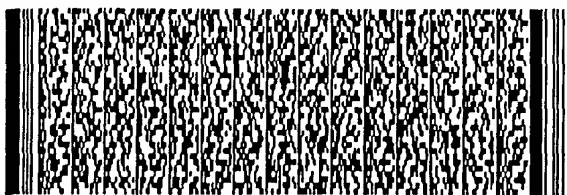
16. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中該聚酯為聚己內酯、聚戊內酯、聚丁內酯、聚乳酸 (polylactide) 或其共聚物。

17. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中該巨起始劑的製備方法係為將聚酯和鹼類或有機化合物混合於溶劑後，再與具有如下式化學式之鹵化物反應，



其中，X為鹵素，R₄為烷基、芳香基、烷芳基、芳烷基、烷氧基、烷氧基芳基。

18. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中係以原子轉移自由基聚合 (ATRP) 將該巨起始劑接上聚丙烯腈或聚丙烯腈衍生物。



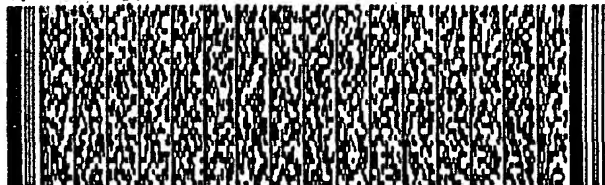
六、申請專利範圍

19. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中該聚丙烯腈衍生物的單體為甲基丙烯腈 (methacrylonitrile)。

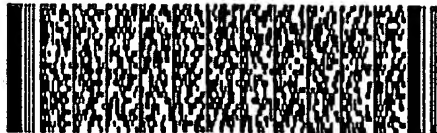
20. 如申請專利範圍第12項所述之聚丙烯腈嵌段共聚物的製法，其中該聚丙烯腈或聚丙烯腈衍生物的數量平均分子量 (M_n) 介於 10^3 和 3×10^5 之間。



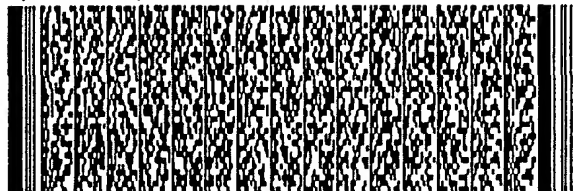
第 1/25 頁



第 2/25 頁



第 3/25 頁



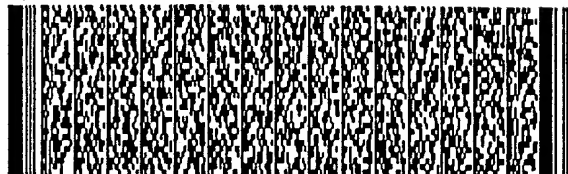
第 4/25 頁



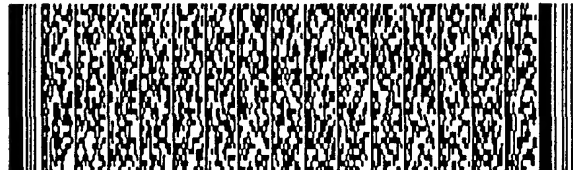
第 5/25 頁



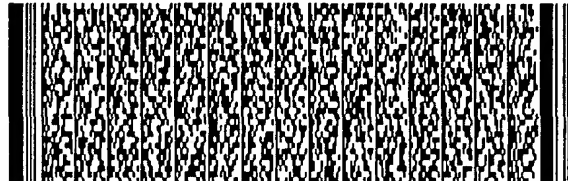
第 6/25 頁



第 6/25 頁



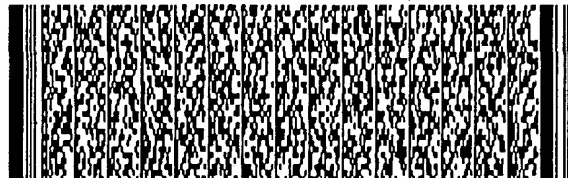
第 7/25 頁



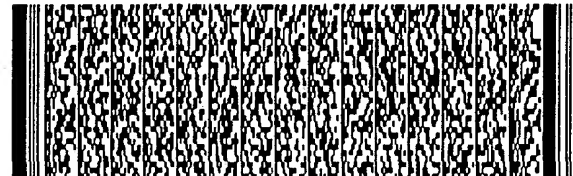
第 7/25 頁



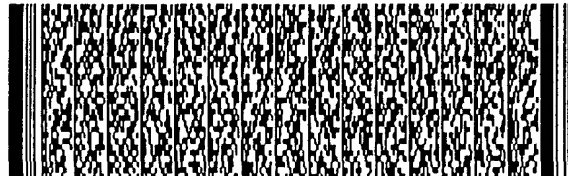
第 8/25 頁



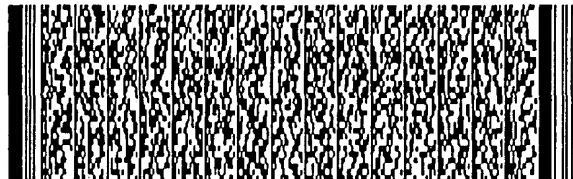
第 8/25 頁



第 9/25 頁



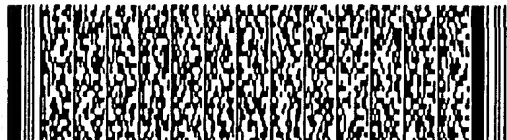
第 9/25 頁



第 10/25 頁



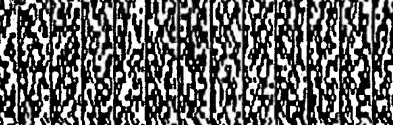


第 10/25 頁




第 11/25 頁

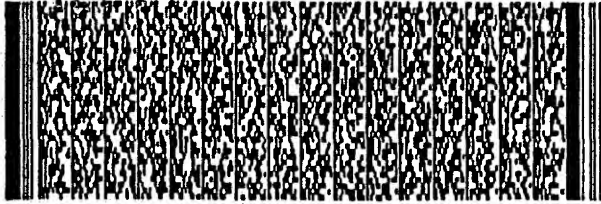




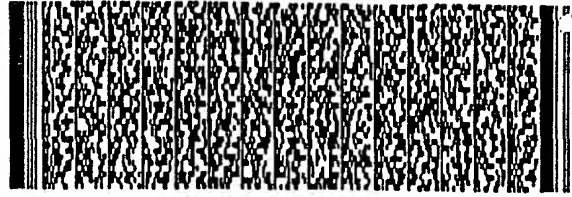
1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026, 2027, 2028, 2029, 2030, 2031, 2032, 2033, 2034, 2035, 2036, 2037, 2038, 2039, 2040, 2041, 2042, 2043, 2044, 2045, 2046, 2047, 2048, 2049, 2050, 2051, 2052, 2053, 2054, 2055, 2056, 2057, 2058, 2059, 2060, 2061, 2062, 2063, 2064, 2065, 2066, 2067, 2068, 2069, 2070, 2071, 2072, 2073, 2074, 2075, 2076, 2077, 2078, 2079, 2080, 2081, 2082, 2083, 2084, 2085, 2086, 2087, 2088, 2089, 2090, 2091, 2092, 2093, 2094, 2095, 2096, 2097, 2098, 2099, 2100, 2101, 2102, 2103, 2104, 2105, 2106, 2107, 2108, 2109, 2110, 2111, 2112, 2113, 2114, 2115, 2116, 2117, 2118, 2119, 2120, 2121, 2122, 2123, 2124, 2125, 2126, 2127, 2128, 2129, 2130, 2131, 2132, 2133, 2134, 2135, 2136, 2137, 2138, 2139, 2140, 2141, 2142, 2143, 2144, 2145, 2146, 2147, 2148, 2149, 2150, 2151, 2152, 2153, 2154, 2155, 2156, 2157, 2158, 2159, 2160, 2161, 2162, 2163, 2164, 2165, 2166, 2167, 2168, 2169, 2170, 2171, 2172, 2173, 2174, 2175, 2176, 2177, 2178, 2179, 2180, 2181, 2182, 2183, 2184, 2185, 2186, 2187, 2188, 2189, 2190, 2191, 2192, 2193, 2194, 2195, 2196, 2197, 2198, 2199, 2200, 2201, 2202, 2203, 2204, 2205, 2206, 2207, 2208, 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2224, 2225, 2226, 2227, 2228, 2229, 2230, 2231, 2232, 2233, 2234, 2235, 2236, 2237, 2238, 2239, 2240, 2241, 2242, 2243, 2244, 2245, 2246, 2247, 2248, 2249, 2250, 2251, 2252, 2253, 2254, 2255, 2256, 2257, 2258, 2259, 2260, 2261, 2262, 2263, 2264, 2265, 2266, 2267, 2268, 2269, 2270, 2271, 2272, 2273, 2274, 2275, 2276, 2277, 2278, 2279, 2280, 2281, 2282, 2283, 2284, 2285, 2286, 2287, 2288, 2289, 2290, 2291, 2292, 2293, 2294, 2295, 2296, 2297, 2298, 2299, 2300, 2301, 2302, 2303, 2304, 2305, 2306, 2307, 2308, 2309, 2310, 2311, 2312, 2313, 2314, 2315, 2316, 2317, 2318, 2319, 2320, 2321, 2322, 2323, 2324, 2325, 2326, 2327, 2328, 2329, 2330, 2331, 2332, 2333, 2334, 2335, 2336, 2337, 2338, 2339, 2340, 2341, 2342, 2343, 2344, 2345, 2346, 2347, 2348, 2349, 2350, 2351, 2352, 2353, 2354, 2355, 2356, 2357, 2358, 2359, 2360, 2361, 2362, 2363, 2364, 2365, 2366, 2367, 2368, 2369, 2370, 2371, 2372, 2373, 2374, 2375, 2376, 2377, 2378, 2379, 2380, 2381, 2382, 2383, 2384, 2385, 2386, 2387, 2388, 2389, 2390, 2391, 2392, 2393, 2394, 2395, 2396, 2397, 2398, 2399, 2400, 2401, 2402, 2403, 2404, 2405, 2406, 2407, 2408, 2409, 2410, 2411, 2412, 2413, 2414, 2415, 2416, 2417, 2418, 2419, 2420, 2421, 2422, 2423, 2424, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2432, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2440, 2441, 2442, 2443, 2444, 2445, 2446, 2447, 2448, 2449, 2450, 2451, 2452, 2453, 2454, 2455, 2456, 2457, 2458, 2459, 2460, 2461, 2462, 2463, 2464, 2465, 2466, 2467, 2468, 2469, 2470, 2471, 2472, 2473, 2474, 2475, 2476, 2477, 2478, 2479, 2480, 2481, 2482, 2483, 2484, 2485, 2486, 2487, 2488, 2489, 2490, 2491, 2492, 2493, 2494, 2495, 2496, 2497, 2498, 2499, 2500, 2501, 2502, 2503, 2504, 2505, 2506, 2507, 2508, 2509, 2510, 2511, 2512, 2513, 2514, 2515, 2516, 2517, 2518, 2519, 2520, 2521, 2522, 2523, 2524, 2525, 2526, 2527, 2528, 2529, 2530, 2531, 2532, 2533, 2534, 2535, 2536, 2537, 2538, 2539, 2540, 2541, 2542, 2543, 2544, 2545, 2546, 2547, 2548, 2549, 2550, 2551, 2552, 2553, 2554, 2555, 2556, 2557, 2558, 2559, 2560, 2561, 2562, 2563, 2564, 2565, 2566, 2567, 2568, 2569, 2570, 2571, 2572, 2573, 2574, 2575, 2576, 2577, 2578, 2579, 2580, 2581, 2582, 2583, 2584, 2585, 2586, 2587, 2588, 2589, 2590, 2591, 2592, 2593, 2594, 2595, 2596, 2597, 2598, 2599, 2600, 2601, 2602, 2603, 2604, 2605, 2606, 2607, 2608, 2609, 2610, 2611, 2612, 2613, 2614, 2615, 2616, 2617, 2618, 2619, 2620, 2621, 2622, 2623, 2624, 2625, 2626, 2627, 2628, 2629, 2630, 2631, 2632, 2633, 2634, 2635, 2636, 2637, 2638, 2639, 2640, 2641, 2642, 2643, 2644, 2645, 2646, 2647, 2648, 2649, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2664, 2665, 2666, 2667, 2668, 2669, 2670, 2671, 2672, 2673, 2674, 2675, 2676, 2677, 2678, 26



第 23/25 頁



第 24/25 頁



第 25/25 頁

